



83.57% (A) 金与银合体 Ag-Au 熔点系 1300℃
含银量合 83.57% (B) 成分比重合 3
Ag-Au 熔点系 (A) 成分 83.57% Ag 16.43% Au
二组分物 (A) 83.57% Ag 16.43% Au
最好以液化 C = 83.57% Ag 16.43% Au
2. (E) 东川镍 99.9% 200℃ 99.9% Ni 0.1% Fe
镍与铁二元之二组分可能的单重体之共重合体 99.9% Ni 0.1% Fe 99.9% Ni 0.1% Fe
(F) 99.9% Ni 0.1% Cu 99.9% Ni 0.1% Cu
99.9% Ni 0.1% Cu 99.9% Ni 0.1% Cu
单重合 (G) 2.3% Ni 97.7% Cu 2.3% Ni 97.7% Cu
3. (H) 金与银合可能之化银之单重体 (C) 83.57% Ag 16.43% Au
83.57% Ag 16.43% Au 20% 2.3% Ag-Au 熔点系 (A)
0.99.9% Ni 0.1% Cu
(I) 东川镍 99.9% Ni 0.1% Cu 99.9% Ni 0.1% Cu



1. 0.72% ～ 2.7% (1) 0.71% ～ 4. 重 (4) 0.6% ～ 5%	可燃性揮發性量 (C) 60.3% (C) 0.9% (A) 重 (A) 0.9% ～ 20%
2. 9.3% ～ 10.0% (A) 9.9% ～ 5% 重 (A)	2. 9.3% ～ 10.0% (A) 9.9% ～ 5% 重 (A)
3. 0.5% ～ 2.4% (1) ～ 4.9% ～ 5.2% (1) 重 (A) 0.5% ～ 2.4% (1) ～ 4.9% ～ 5.2% (1) 重 (A)	3. 0.5% ～ 2.4% (1) ～ 4.9% ～ 5.2% (1) 重 (A) 0.5% ～ 2.4% (1) ～ 4.9% ～ 5.2% (1) 重 (A)
4. 重 (A) 0.3% ～ 10.0% (A) 重 (A) 0.3% ～ 10.0% (A) 重 (A)	4. 重 (A) 0.3% ～ 10.0% (A) 重 (A) 0.3% ～ 10.0% (A) 重 (A)
5. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)	5. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)
6. 3.1% ～ 10% (1) 0.0.1% ～ 30% (1) 重 (1)	6. 3.1% ～ 10% (1) 0.0.1% ～ 30% (1) 重 (1)
7. 0.3% ～ 20.2% 0.3% ～ 7.2% (1) 重 (1)	7. 0.3% ～ 20.2% 0.3% ～ 7.2% (1) 重 (1)
8. (1) 0.0.1% ～ 10% (1) 0.0.1% ～ 10% (1) 重 (1)	8. (1) 0.0.1% ～ 10% (1) 0.0.1% ～ 10% (1) 重 (1)
9. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)	9. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)
10. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)	10. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)
11. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)	11. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)
12. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)	12. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)

1. 0.3% ～ 1.2% (A) 0.3% ～ 1.2% (A) 重 (A) 0.3% ～ 1.2% (A) 重 (A)	1. 0.3% ～ 1.2% (A) 0.3% ～ 1.2% (A) 重 (A) 0.3% ～ 1.2% (A) 重 (A)
2. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)	2. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)
3. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)	3. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)
4. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)	4. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)
5. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)	5. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)
6. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)	6. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)
7. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)	7. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)
8. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)	8. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)
9. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)	9. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)
10. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)	10. 0.5% ～ 1.0% (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A) 0.5% ～ 1.0% (A) 重 (A)









# 卷一 (A) 未分の量合後 (B) 未分の添加量合物の算出

二級混合組成		T <sub>g</sub> (°C)		T <sub>f</sub> (°C)		T <sub>d</sub> (°C)	
(A) 比例	(B) 比例	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)
MMA	MMA-EA-MMA	100%	100%	(A)	(B)	(A)	(B)
(a)	70	20	10	35	A	<60	8.0
(b)	50	20	30	36	A	<60	8.9
(c)	35	20	45	34	AB	60	9.2
比例							
(1)	10	30	60	33	B	25	36.2
(2)	10	20	70	36	C	30	24.8
(3)	30	70	0	32	A	20	48.1
(4)	70	30	0	28	A	55	18.8
(5)	0	0	100	35	D	<60	8.0

三三

二二

$$P_1(3) \quad C = 0.109 / \text{min} \quad 90 \text{ min.} \text{ at } 294.6^\circ \text{C}$$

132









実施例-5	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
(a) 10, 10, 10 (P)	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
(b) 10, 10, 10 (P)	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
(c) 10, 20, A <60, 8.5, 0.2, A	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
(d) 30, 20, A <60, 8.4, 0.2, A	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
(e) 45, 20, A <60, 8.6, 0.2, A	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
(f) 50, 20, A <60, 8.7, 0.2, A	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
(g) 50, 15, 5, —, —, —	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
(h) 50, 20, —, —, —, —	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
(i) 70, 10, 20, AB, 45, 23.8, 0.4, B	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
(j) 80, 0, 20, AB, 30, 39.4, 0.6, B	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
(k) 50, 15, 5, —, —, —	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
(l) 50, 5, —, —, —, —	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
(m) 49.9, 20, —, —, 0.1, —	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
(n) 49.9, 20, —, —, 0.1, —	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
(o) 49.9, 20, —, —, 0.1, —	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
(p) 49.9, 20, —, —, 0.1, —	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
(q) 49.9, 20, —, —, 0.1, —	実施例-2と同様、条件2-3-5と条件合併条件(10)
	(22)

実施例-12と同様、条件(12)と合併して、実施例-12	
固形化時間11.5-2 加工温度270℃以上、固化時間2.5-4 分でUTs。	
表-4 (b) 成分の量合併 (A) 成分の量合併重合条件	
二段重合物の組成 加工 時間	
(b) 成分 (A) 成分 (B) 成分 (A) 成分	
初期量 100% MMA + EMA 50% MMA + EMA 50% MMA + EMA	
初期組成 (A) 10 20 A <60 8.5 0.2 A	
(c) 30 20 A <60 8.4 0.2 A	
(d) 45 20 A <60 8.6 0.2 A	
(e) 50 20 A <60 8.7 0.2 A	
(f) 50 15, 5, —, —, —	
(g) 50, 20, —, —, —, —	
(h) 70, 10, 20, AB, 45, 23.8, 0.4, B	
(i) 80, 0, 20, AB, 30, 39.4, 0.6, B	
(j) 50, 15, 5, —, —, —	
(k) 50, 5, —, —, —, —	
(l) 49.9, 20, —, —, 0.1, —	
(m) 49.9, 20, —, —, 0.1, —	
(n) 49.9, 20, —, —, 0.1, —	
(o) 49.9, 20, —, —, 0.1, —	
(p) 49.9, 20, —, —, 0.1, —	
(q) 49.9, 20, —, —, 0.1, —	
	(22)

8.11	× 4070354	2) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.12	× 4070354	3) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.13	× 4070354	2-80, 70°C 上加溫後, 40°C 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後 可能已變形。
8.14	× 4070354	3) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.15	× 4070354	4) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.16	× 4070354	5) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.17	× 4070354	6) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.18	× 4070354	7) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.19	× 4070354	8) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.20	× 4070354	9) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.21	× 4070354	10) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.22	× 4070354	11) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.23	× 4070354	12) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.24	× 4070354	13) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.25	× 4070354	14) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.26	× 4070354	15) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.27	× 4070354	16) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.28	× 4070354	17) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.29	× 4070354	18) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.30	× 4070354	19) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。
8.31	× 4070354	20) 重5.2kg 23.2mm 1.2 160°C 上加溫後, 直立於平面上 不倒, 但上部有明顯的塑性變形, 並有裂縫。

## 6. 参照書籍の目録

(1) 叫	細	晝	1	通
(2) 委	任	狀	1	通
(3) 頤	書	狀	1	通

## 7. 前記以外の発明者及び代理人

(1) 発明者  
住所 広島県大竹市黒川3丁目2-1  
三菱レイヨン中浜寮  
氏名、 竹原 一 夫  
住所 広島県大竹市黒川3丁目2-4  
三菱レイヨン中浜アパート  
氏名、 久長 谷 川 章

(2) 代理人

住所 東京都港区芝平町13番地 新光虎ノ門ビル  
電話 504-0721  
氏名 弁理士(7210) 西館和之  
住所 同所  
氏名 弁理士(7079) 内田幸男  
住所 同所  
氏名 弁理士(7107) 山口昭之

### 手 級 補 正 書 (方 式)

昭和 48 年 5 月 18 日

特許廳長官 三宅幸夫監

## 1. 事件の表示

昭和 48 年特許願第 001161 号

共舞天下古琴曲

### 事件上の問題—幾度出勤人

名 称 (C)

## 人 理 式

住 所 東

電話 603-0781

民名 奉理士(6578) 聖 木 期  
(13.03.31)

3. 稽正備考の日付

6. 楊正一 女家 朝鮮舊姓文

卷之三

金華地質調查報告書



## 明細書

### 1.発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

### 2.特許請求の範囲

1.(1) ポリ塩化ビニルあるいは少くとも 80% (重量%、以下同様) 以上の塩化ビニルおよびこれと共重合可能な単量体との共重合体、またはこれらの混合物 90.0 ~ 70 部 (重量部、以下同様)、ならびに

(2) 90 ~ 55% のメチルメタクリレート (A)、10 ~ 45% のアクリル酸エステル (B) および 0 ~ 30% の (A)、(B) と共重合可能な他の単量体 (C) からなる共重合体成分 (A) 90 ~ 51% とメチルメタクリレートの重合体成分 (B) 1 ~ 49% とからなり、(A) の単量体成分を重合後その重合系に (C) の単量体成分を添加して重合するか、もしくは (C) の単量体成分を重合後その重合系に (A) の単量体成分を添加し重合して得られる二重重合物 0.1 ~ 80 部 とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

(1)

80% からなる共重合体成分 (A) からなる重合体組成物を配合してなる加工特性の改良された塩化ビニル系樹脂塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

ポリ塩化ビニルは物理的性質、化学的性質に優れているために広く用いられているが、加工温度が熱分解温度に近く、成形加工領域が狭いばかりでなく、ゲル化速度が遅い等の種々の加工上の問題を有している。可塑剤の添加が、これらの欠点の一部を解決することはよく知られているが、可塑剤の揮発、逃散等の問題があるほかに、機械的性質が低下する。

一方、いわゆる加工特性の向上を目的として、すなわち、成形品の表面を平滑にし、長時間に亘る成形工程を経ても度らぬ光沢を保持せしめたり、ゲル化速度をはやめたり、深絞りを可能にしたりする目的を以つて、従来から塩化ビニル樹脂と相溶性を有する共重合体のいくつかが加工助剤として検討されてきた。

しかし、これらはいずれも重大な欠点を有している。即ち、メチルメタクリレートとステレンと

特開 昭49-90338 (17)

3.(1) ポリ塩化ビニルあるいは少くとも 80% 以上的塩化ビニルおよびこれと共重合可能な単量体との共重合体、または、これらの混合物 90.0 ~ 70 部、ならびに

(2) 90 ~ 55% のメチルメタクリレート (A)、10 ~ 45% のアクリル酸エステル (B) および 0 ~ 30% の (A)、(B) と共重合可能な他の単量体 (C) からなる共重合体成分 (A) 90 ~ 51% とメチルメタクリレートの重合体成分 (B) 1 ~ 49% とからなり、(A)、(B) 両者の単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後、両重合系をラテックス状でブレンドしたのち凝固して得られる重合体混合物 0.1 ~ 80 部 とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

### 3.発明の詳細な説明

本発明は良好な加工特性を有する塩化ビニル系樹脂組成物に関し、詳しくはメチルメタクリレートの重合体成分 (A) ならびにメチルメタクリレート (A) 90 ~ 55%、アクリル酸エステル (B) 10 ~ 45% および (A)、(B) と共重合可能な他の単量体 (C) 0 ~

(2)

の共重合体を用いる方法 (特公昭 32-4140) は、この共重合体添加による溶融粘度の低下は極く微かであり、成形品の表面を平滑にする効果が小さい。ステレンとアクリロニトリルとの共重合体を加える方法 (特公昭 29-5846) は、樹脂組成物の熱安定性を悪化するほか、ゲル化速度や深絞り等の加工特性を改善しない。

これらの従来技術に較べると、メチルメタクリレートを主成分とする共重合体を用いた場合は (特公昭 40-5811、40-1865)、ゲル化速度の促進効果が大きく、また高温での引張伸度が増大する結果、深絞りが可能となり真空成形、異形押出し等に優れた効果を示し、従つて、硬質分野での二次加工性が大巾に改良される。その反面、未ゲル化物 (フィッシュ・アイと呼ばれる) が発生し易く、また等に押出しフィルムは光沢が欠如する等の欠点を有している。特にこれを軟質の塩化ビニル樹脂の配合した場合は、相溶性を失ふと示さない為に、添加ポリマーは無数の未ゲル化物となつて点在し、商品価値を著しく低減

(3)

(4)

する。この意味で軟質分野への適用は極めて困難である。

本発明者等は加工特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物を得るために、加工助剤の組成や構造に拘り、広範囲な検討を行つた結果、メチルメタクリレートの重合体成分(A)ならびに、メチルメタクリレート(B)、アクリル酸エステル(B)、および必要に応じてこれらと共重合可能な他の単量体(C)からなる共重合体成分(A)からなる二段重合物あるいは重合体混合物を用いることによつて、硬質のみならず軟質の塩化ビニル組成物においても優れた分散性を有しながら、かつゲル化速度が速く、高溫での引張伸度が大きいなどの優れた加工特性が得られることを見出した。

本発明に係る組成物は、

(1) ポリ塩化ビニルあるいは少くとも 80% (重量部以下同様) 以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体との共重合体又はこれらの混合物 0.0 ~ 70 部 (重量部、以下同様) と

(5)

る。

樹脂組成物中の構成成分(A)は次のように調製することができる。

1. メチルメタクリレート(A)とアクリル酸エステル(B)とを主成分とする共重合体(A)を乳化重合後、その重合系にメチルメタクリレート(A)成分を添加して重合するか、もしくはメチルメタクリレート(A)成分を乳化重合後、その重合系に上記(A)の単量体成分を添加重合する。

2. メチルメタクリレート(A)、アクリル酸エステル(B)を主成分とする共重合体(A)およびポリメチルメタクリレート(B)両者の単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後ラテックス状でプレンドし、凝固する。

構成成分(A)の共重合体(A)成分中、メチルメタクリレート(A)が 0.0 ~ 55% でアクリル酸エステル(B)が 1.0 ~ 45% であることは、塩化ビニル系樹脂組成物に優れた透明性を与える為の大重要な要因である。アクリル酸エステル(B)が上記上限値を超

(7)

特開 昭49-90338 (18)

(2) (A)メチルメタクリレート(A) 0.0 ~ 55% および(B)アクリル酸エステル(B) 1.0 ~ 45% および(A), (B)と共重合可能な他の単量体(C) 0 ~ 20% とからなる共重合体成分(A) 0.0 ~ 51% と(B)メチルメタクリレートの重合体成分 1 ~ 45% とからなり、(A)の単量体成分を重合後その重合系に(A)の単量体成分を添加して重合するか、もしくは(B)の単量体成分を重合後その重合系に(A)の単量体成分を添加し重合して得られる二段重合物、または(A), (B)両者の単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後ラテックス状で混合し凝固して得られる重合体混合物 0.1 ~ 8.0 部からなることを特徴とする。

かかる樹脂組成物は塩化ビニル系樹脂本来の特長を損うことなく、これに種々の加工特性を付与し、しかも、硬質塩化ビニルのみならず軟質塩化ビニルに対しても優れた分散性を示し、軟質分野への加工助剤の進出を可能ならしめた点にその意義がある。

以下、本発明に係る樹脂組成物の詳細を説明す  
(6)

えると塩化ビニル樹脂との相溶性が低下する結果、塩化ビニル系樹脂との混合物の透明性は極端に悪くなる。しかも、耐熱着色性が悪くなるなどの加工上の問題をもたらす。

本発明によるメチルメタクリレート(A)を 0.0 ~ 55% とする思想は上記からも明らかのように、優れた透明性、耐熱着色性ならびに分散性を得るための必須条件である。

以上の理由からアクリル酸エステル(B)は 45% 以下でなければならないが、未ゲル化物の発生を完全に防ぐ為には、少くとも共重合体(A)成分中に 1.0% 以上存在しなければならない。これらの事実は実施例中の表-1, 2, 3 に示されている。

(A)成分中のアクリル酸エステル(B)としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ヨーナルアクリレート、イソナルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、クロロエチルアクリレート等を挙げることができるが、特にエチルアクリレート、ヨーナルアクリレートが好ましい。これらは単独もしくは二種を組合せて

(8)

用いることができる。

(A)成分中にはメチルメタクリレート(B)およびアクリル酸エステル(C)の他に、本発明の特徴を損わない限度内、すなわち80%以下との他の共重合可能な单量体(D)が存在してもよく、单量体(D)としては、例えばステレン、不飽和ニトリル、ビニルエステルなどのモノオレフインあるいはジビニルベンゼンエチレングリコールジメタクリレート等の多官能性单量体ならびにローパチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の如きメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル等が挙げられる。

共重合体(A)成分とメチルメタクリレートの重合体(B)との割合は、(A)成分が99~51%に対して、(B)成分が1~49%である。(B)成分が49%以下であることが、未ゲル化物の発生を防ぐために必要である。49%を超えると、未ゲル化物が発生し特に軟質配合での分散性が著しく低下する。

ゲル化速度や高溫での伸度を大にする等のいわゆる二次加工性に優れた効果を得るために、(B)成

(9)

量体成分のいずれを先に重合してもよい。

重合体混合物を合成する場合は(A)、(B)両单量体成分とをそれぞれ別個に乳化重合後、両重合系をラテックス状で混合して、塩析し用いるのが好ましい。(A)成分の重合系と(B)成分の重合系をそれぞれ独自に塩析後、粉体状で混合したものを用いたり、塩化ビニル系樹脂との混合時に両者を同時に加えたりしたものは優れた加工性を示さない。

塩化ビニル系樹脂(I)と(A)成分ならびに(B)成分からなる重合体組成物(I)との混合方法は一般に行われている方法に従つて行うことができ、特に制限はない。得られた塩化ビニル系樹脂組成物は安定剤、滑剤、防腐剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加え、もしくは加えずに成形に使用できる。

以下、実施例について、本発明を詳細に説明する。

実施例1

搅拌機および逐流冷却器つき反応容器に蒸留水800ml、ジアルキルスルフオ酸鉄酸エステルソ-

(11)

特開 昭49-90338 (19)

分は少くとも1%以上を使用する。1%以下では分散性は良好でも二次加工性が劣る。かくして、(A)成分と(B)成分の相乗効果によつて分散性、透明性あるいは二次加工性に優れた組成物が得られるのである。これらの事実を表-1、2に示す。

上記二段重合物あるいは重合体混合物は、これを塩化ビニル系樹脂に配合した場合いかなる重合度のものであつても優れた分散性を示すのだが、ゲル化特性、真空成形性等の二次加工性の観点からは、ある程度以上の重合度をもつものが有利である。例えば0.1%~1.0%クロロホルム溶液でも50°Cで測定した還元粘度が1.8以上あることが好ましい。二段重合物ならびに重合体混合物を合成する際の乳化重合に際して、乳化剤としては通常知られているものが使用でき、また重合開始剤としては水溶性、油溶性およびレドックス系いずれの重合開始剤を用いることもできる。重合度は連鎖移動剤、重合温度等常用の方法にて調節できる。

(A)成分と(B)成分からなる二段重合物の合成法は通常のグラフト重合の方法がとられ、(A)、(B)両單

(10)

1 グラム1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部ならびにメチルメタクリレート80部、エチルアクリレート20部ローオクチルメルカバタン0.03部とを仕込み容器内を窒素にて置換したのち、搅拌下反応容器を65°Cに昇温し、4時間加熱搅拌して反応を完結させた。(B)の構成要素の共重合体(A)成分の調製)その後、メチルメタクリレート10部(B)の構成要素の(B)成分に相当)を30分間で連続添加し、添加後更に1時間80分继续搅拌した後、冷却し生成ラテックスを塩化アルミニウムを用いて塩析し、撈過、水洗、乾燥して、試料(A)を得た。同様な操作にて試料(B)、(C)を合成した。但し、試料(B)は50部のメチルメタクリレートと80部のエチルアクリレートとを乳化重合後、80部のメチルメタクリレートを添加重合したものであり、試料(C)は85部のメチルメタクリレートと20部のエチルアクリレートとを乳化重合後、45部のメチルメタクリレートを添加重合させたものである。又比較例として同様な重合操作にて10部のメチルメタクリレートと80部のエチルアクリ

(12)

リレートとを重合後、60部のメチルメタクリレートを添加重合させて比較例(1)を、10部のメチルメタクリレート、80部のエチルアクリレートを重合後70部のメチルメタクリレートを添加重合させて比較例(2)を合成し、更に、通常の乳化重合の方法にて80部のメチルメタクリレートと70部のエチルアクリレートとの共重合体(比較例(3))70部のメチルメタクリレートと80部のエチルアクリレートとの共重合体(比較例(4))ならびにポリメチルメタクリレート(比較例(5))を合成した。

上記試料を0.1% / 100mLクロロホルム溶液中で35℃にて測定した還元性度はいずれも8.0~4.0の間であつた。上記試料の各8部をポリ塩化ビニル(平均重合度715)100部、ジブチル錫マレート1.8部、ナテンステアレート1.0部その他の滑剤0.7部と共にヘンシエルミキサーにて混合し内温120℃にてプレンドを終了し、以下の試験に供した。

又、軟質配合としては、ポリ塩化ビニル(平均

(18)

特開 昭49-90338 (20)  
重合度1100)100部、ジオクチルフタリート40部、エポキシ系安定剤6部、滑剤0.8部に上記試料を部を入れ、ヘンシエルミキサーにて105~110℃加熱しプレンドを終了した。

以上の塩化ビニル樹脂組成物を用いて加工性を検討した結果を表-1に示した。

以下余白

10

15

20

(19)

表-1 (A)成分の重合後(B)成分を添加重合した例

試料番号	二重重合物の組成		加工特性					
	(A)成分 ← (B)成分		*4	*5	*6	*7	*8	
	*1 *2	*3	未ゲル化物	熱着色性	最高価	ゲル化時間	軟質配合分散性	
本発明例								
(a)	70 20	10	8.5	A	>60	8.0	0.2	A
(b)	50 20	80	8.6	A	>60	8.9	0.2	A
(c)	85 20	45	3.4	AB	60	9.2	0.2	AB
比較例								
(1)	10 80	60	3.8	B	8.5	8.02	0.4	BC
(2)	10 20	70	3.6	C	8.0	8.48	0.3	D
(3)	80 70	0	9.2	A	8.0	40.1	2.5	A
(4)	70 80	0	3.8	A	5.5	18.8	1.0	A
(5)	0 0	100	8.5	D	>60	8.0	0.15	D

\*1) メチルメタクリレート

\*2) エチルアクリレート

\*3)  $c = 0.1 \text{ g/g} / 100 \text{ mL}$  クロロホルム中  
での粘度 (35℃)

(15)

\*4) 3.5mm押出機を用いて厚み0.8mmのT  
-ダイシートを作成 ( $C_1=1.80$ ,  
 $C_2=1.60$ ,  $C_3=1.80$ ,  $C_4=1.90$ ,  
ダイス=190℃)し、未ゲル化物の数を肉  
眼判定した。▲がまし、Dが無数にある場  
合で、B,Cはその中間点とする。

\*5) 上記T-ダイシートを6×8cmに切りアルミ  
板のわくで固定後185℃に調温したヤ  
ーオーブン中に入れ熱着色の開始時間を測  
定した。>60は60分経過後に熱着色が  
開始しないことを意味する。

\*6) 上記T-ダイシートを185℃にて加压  
プレスして厚さ2mmのプレス板を作成し  
JISK-6716に準じて最高値を測定した。  
最高の小さい屈透性に優れている。

\*7) プラベシダープラスチコーダーを用いて、  
混練り温度190℃、回転数80 rpm、充填  
量60g、予熱5分の条件下で測定したと  
きの混練り抵抗が最大値を示す迄の時間値  
を表す。数値が小である程ゲル化が早く

(16)

加工が容易であることを示す。

\*6) 6インチロールを用い、160×155℃の条件にて10分間混練後、得られたロールシートを165℃×10分の条件で加圧成形し得られたプレス板中の未ゲル化物を肉眼判定した。Aが分散性の良いもの、Dは未ゲル化物が多數認められるもので、B、Cはその中間点である。

この結果より、本発明例は、(A)成分中のエチルアクリレートが優位量の比較例あるいは一般重合物に較べて分散性、透明性、熱着色性ならびゲル化特性のいずれにおいても優ることが明らかである。

#### 実施例2

実施例1と同様な反応容器を用い、蒸留水200部、ジアルキルスルフォ琥珀酸エステルソード塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部ならびメチルメタクリレート80部、ローパチルアクリレート20部ローオクチルメルカプタン0.01部とを仕込み窒素下65℃にて4時間継続攪拌し、重合を

(17)

なる試料(6')を合成した。

また同様な操作にて40部のメチルメタクリレートと60部のローパチルアクリレートとの共重合体70部とポリメチルメタクリレートの80部とから最終生成物がメチルメタクリレート28部とローパチルアクリレート68部からなる(A)成分と80部のポリメチルメタクリレート(6)成分とからなる比較例(6)を更に20部のメチルメタクリレートと80部のローパチルアクリレートとの共重合体70部とポリメチルメタクリレート80部とからメチルメタクリレート16部、ローパチルアクリレート56部、ポリメチルメタクリレート80部とからなる比較例(7)を調製した。この場合、ラテックス混合物を塩化アルミニウムを用いて塩析する際、試料(6)、(6')は極めて容易に塩析し乾燥後の粒度も良好であつたが、比較例(6)、(7)では、混合物の見掛けのガラス転移温度が常温以下になる為に常温で塩析しても凝固物は凝結し易くフレーク状を呈する為に乾燥後はタランシヤーにして粉碎してその特性を調べた。

(18)

特開 昭49-90338 (21)

充給させた(A)成分)。同様な条件下でメチルメタクリレート100部のみを重合させる(B)成分)。

上記(A)成分のラテックス70部と(B)成分のラテックス80部とをラテックス状で混合後、塩化アルミニウムを用いて塩析し試料(6)を合成した。從つて最終生成物においてはメチルメタクリレート56部とローパチルアクリレート16部の(A)成分と80部の(B)成分との重合体混合物となる。同様にして60部のメチルメタクリレートと40部のローパチルアクリレートとの共重合体70部を80部のポリメチルメタクリレートとラテックス状で混合し最終生成物がメチルメタクリレート48部とローパチルアクリレート28部の(A)成分と80部の(B)成分との重合体混合物からなる試料(6)を合成した。さらに90部のメチルメタクリレートと10部のローパチルアクリレートからなる共重合体70部と80部のポリメチルメタクリレートをラテックス状で混合し最終生成物が、メチルメタクリレート68部とローパチルアクリレート7部の(A)成分と80部の(B)成分との重合体混合物から

(18)

表-2 (A)成分と(B)成分との重合体混合物の例

試料番号	重合体混合物の組成 (A)成分 + (B)成分			加工特性				
	MMA	BuA + DMA	未ゲル化物	分散性	(A)ゲル化時間	(B)ゲル化時間	軟質分散性	
本発明例								
(6)	56	14	80	A	>60	88	0.2	A
(6')	62	28	80	A	60	98	0.2	A
(6')	68	7	80	A	>60	82	0.2	AB
比較例								
(6)	88	42	80	A	40	288	0.4	A
(7)	16	56	80	A	25	862	0.6	A

\*9) ローパチルアクリレート

(A)成分中のローパチルアクリレートの量の多い比較例(6)、(7)に較べて、メチルメタクリレートの量が多い本発明例(6)、(6')は価値が少なく透明性に優れており、熱着色性も優れる他ゲル化時間も早く加工性に優る。

(20)

## 実施例 8

実施例 1 と同様な乳化剤、触媒、反応容器等を用いて、80部のメチルメタクリレートと80部のローパチルアクリレートとの共重合体(Ⓐ成分)ならびにポリメチルメタクリレート(Ⓑ成分)とを乳化重合法によつて合成した。この共重合体(Ⓐ成分)80部と、ポリメチルメタクリレート10部とをラテックス状で混合後塩析して最終生成物がメチルメタクリレート72部、ローパチルアクリレート18部の(Ⓐ成分)と10部のポリメチルメタクリレート(Ⓑ成分)からなる試料(8)を調製した。同様にして上記共重合体の55部を45部のポリメチルメタクリレートと混合して、最終生成物が、メチルメタクリレート66部、ローパチルアクリレート11部の(Ⓐ成分)と45部の(Ⓑ成分)からなる試料(9)を調製した。試料(8)は実施例 8 に用いたものと同一である。又、上記共重合体の80部を70部のポリメチルメタクリレートとラテックス状で混合し最終生成物がメチルメタクリレート24部、ローパチルアクリレート6部の(Ⓐ成分)と70部の(Ⓑ成分)からなる試料(10)を調製した。

(81)

成分と、70部の(Ⓐ成分)とからなる比較例(8)を、更に80部のメチルメタクリレートと80部のローパチルアクリレートとの共重合体80部をポリメチルメタクリレート70部と混合し、最終生成物がメチルメタクリレート6部、ローパチルアクリレート84部の(Ⓐ成分)と、70部の(Ⓑ成分)とからなる比較例(9)を調製した。

又、80部のメチルメタクリレートと80部のローパチルアクリレートとの共重合体を塩化アルミニウムを用いて塩析しその70部とポリメチルメタクリレートの塩析物80部とをヘンシンミキサーを用いて粉末状で混合し、最終生成物が、メチルメタクリレート50部、ローパチルアクリレート14部の(Ⓐ成分)と80部のポリメチルメタクリレートとの粉末混合物からなる比較例(10)を調製した。以上の試料について、実施例 1 と同様な操作で塩化ビニル樹脂との混合物の加工性を検討した。結果を表-8に示す。

(82)

表-8

試料番号	最終重合体混合物の組成		加工特性				
	(Ⓐ成分	(Ⓑ成分	未 ゲル化 物	熱 着色性	機 械 強 度	份 子 ゲル化 時 間	軟 質 分散性
本発明例	MMA	BuA + MMA					
(8)	72	18	10	A	>60	90	0.2
(9)	56	14	80	A	>60	88	0.2
(10)	44	11	45	AB	>60	82	0.2
比較例							
(8)	24	6	70	C	>60	83	0.3
(9)	6	24	70	AB	50	285	0.4
(10)	56	14	80	B	60	181	0.6

(Ⓑ成分)が(Ⓐ成分)より多くなると未ゲル化物が多くなる(比較例(8))、又、(Ⓐ成分)中、ブチルアクリレートが該位置になると特に機械強度が大となり、透明性が損われる(比較例(9))。

粉体状で混合した場合は特に未ゲル化物が発生し易くなり透明性、熱着色性もラテックス状での

(83)

混合物に比べて劣る。これらに対し本発明例はすべての加工特性を満足している。

## 実施例 9

実施例 1 と同じ反応条件下にて、まず10部のメチルメタクリレートを重合させた(Ⓐ成分)。次に70部のメチルメタクリレートと80部のB-エチルヘキシルアクリレートとの混合物を1時間にわたり滴下し、二段重合物(Ⓑ)を得た。同様な操作にて80部のメチルメタクリレートを重合後、メチルメタクリレート50部、B-エチルヘキシルアクリレート20部との混合物を添加重合させて試料(1)を、又、65部のメチルメタクリレートを重合後、メチルメタクリレート85部とB-エチルヘキシルアクリレート80部との混合物を添加させて、試料(2)を調製した。

同様な操作にて70部のメチルメタクリレートを重合後、メチルメタクリレート10部とローパチルアクリレート20部との混合物を添加重合して比較例(10)を、又、80部のメチルメタクリレートを重合後80部のB-エチルヘキシルアクリレートを添

(84)

(24)

加重合させて比較例(12)を調査した。実施例1と同様な操作にて加工性を検討した結果を表-4に示す。

表-4 (B)成分の重合体(A)成分の添加重合の例

試料番号	二段重合物の组成		加工特性				
	(B)成分	(A)成分	未 ゲル化 物	付着 色性	回 数	均 分 ゲル化 時間	吸 收 分散性
	MMA ← MMA	*10 ·EHA					
本実施例							
(b)	10	70	20	A	>60	8.5	0.2
(i)	80	50	20	A	>60	8.4	0.2
(j)	45	85	20	A	60	8.6	0.2
比較例							
(1)	70	10	20	AB	45	28.8	0.4
(2)	40	0	20	AB	80	88.4	0.6

\*10 2-エチルヘキシルアクリレート

(A)成分中、2-エチルヘキシルアクリレートが優位位置の場合、すなわち、比較例(11)は特に

(25)

特開昭49-90338 (23)  
価値が大で透明性が劣るほか、熱着色性に劣ることが大きな欠点である。比較例(12)についても同様なことが言える。2-エチルヘキシルアクリレートが優位位になるような成分を含まない本実施例はすべての加工特性について比較例に優る。

実施例5

実施例2と用いた条件で表-5に示すような重合体混合物(I), (II), (III), (P), (Q)を調査し、加工特性を比較した。結果を表-5に示す。いずれも加工性は良好であつた。

以下余白

\*10 2-エチルヘキシルアクリレート

(A)成分中、2-エチルヘキシルアクリレートが優位位置の場合、すなわち、比較例(11)は特に

(25)

(26)

表-5 (A)成分のモノマー組成の例

試料番号	重合体混合物の組成						加工特性		
	(A)成分 *11 *12 *13 *14 *15 *16 MMA, MA, AN, St, BMA, DVB, EDMA			+ (B)成分 MMA			未 ゲル化 物	回 数	均 分 ゲル化 時間
(1)	50	20	—	—	—	—	80	A	8.3
(2)	50	15	5	—	—	—	80	A	8.4
(3)	50	15	—	5	—	—	80	A	10.5
(4)	50	5	—	—	15	—	80	A	8.1
(5)	49.9	20	—	—	0.1	—	80	A	8.2
(6)	49.9	20	—	—	—	0.1	80	A	8.8

\*11 メチルアクリレート

\*12 アクリロニトリル

\*13 スチレン

\*14 ハ-チルメタクリレート

\*15 ジビニルベンゼン

\*16 エチレンケリコールジメタクリレート

実施例6

本実施例によつて得られる種々の加工特性について

(27)

て、一例として実施例2で合成した試料(4)を用いた場合の検討結果を以下に示す。試料(4)を含まぬ場合を比較例としてある。

1) 実施例1に示した条件下で2.5mL押出機にて成形したT-ダイシートを1mm厚に加圧プレスしシガーベル試片を作製して12.5mにて引張試験(引張速度5.0mm/分、試験2.0m)を行つたところ、試料(4)を含まない場合の伸度が200%であるのに対して試料(4)を8部含む試料は460%の伸度を示した。

2) 更に加圧プレス板を用いて160°Cに加熱後、真空成形をおこなつたところ試料(4)を含まぬものは簡単に破れ成形不能であつたが試料(4)を8部含む試料は床敷りが可能であつた。

3) ポリ塩化ビニル(平均重合度71.5)9.0部、MBS樹脂(メチルメタクリレート:ブタジエン:ステレン共重合樹脂:「メタブレンC-200」、三共リヨンK.K製)1.0部およびオクタノルメルカプチド系安定剤1.5部、エポキシ系安定剤1.5部、アツルステアレート1.0部、脂肪酸

(28)

のポリグリコールエステル 0.5 部に試料 (d) を 1 部混合し  $60^{\circ}\text{C}$  のプロー成形機を用いてプロー成形性のテストを行つたところ、試料 (d) を含む場合は 8 時間運転してもプローポトルの表面は美しい光沢があり成形性も良好であつたが、試料 (d) を含まぬものは運転開始後、約 1 時間でポトルの表面が肌荒れし、フローマークが顯著になつた。即ち、試料 (d) を混合することにより長時間、安定な運転が可能である。

6) 塩化ビニル樹脂 (平均重合度 1200) 100 部、船系安定剤 2.2 部、ブチルステアレート 0.7 部、ステアリン酸 0.8 部および市販の耐候性耐衝撃性改質材 10 部と共に試料 (d) を 1 部混合し、 $40^{\circ}\text{C}$  振出機にて中空パイプを成形したところ、表面つやの良くケル化の進んだパイプが長時間に渡つて成形できた。試料 (d) を含まぬものはフローマークの多い光沢のないパイプを与えた。

5) 実施例 1 で示した軟質配合にて試料 (d) を 8 部含むロールシートを同様な条件で作成後 8 ■

(29)

特開 昭49-90338. (24)  
1 厚に加圧プレスしダンベル試片となして  $80^{\circ}\text{C}$   
にて引張り試験を行つたところ強度、伸度共に  
試料 (d) を含むものが大であつた。

6) 酢酸ビニル含量 10% の塩化ビニル系共重合  
5 体 (平均重合度 800) 10.0 部、ジブチル  
マレート 2.2 部ブチルステアレート 1.0 部、ス  
テアリン酸 0.5 部と共に試料 (d) 8 部を混合し、  
得られた塩化ビニル系樹脂組成物のケル化速度  
をプラスチコーダーを用いて測定したところ、  
0.2 分で混練抵抗が最大値を示しケル化は良好  
10 であつた。試料 (d) を含まぬものは、ケル化が  
遅く、混練抵抗が最大値を示す迄に 8.5 分要し  
た。

特許出願人

三菱レイヨン株式会社

特許出願代理人

弁理士 青木 朝  
弁理士 西館 和之  
弁理士 内田 幸男  
弁理士 山口 昭之

(30)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**